

紫外光辐照氧化碳微球

李 莎^{1,2}, 杨永珍^{1,3}, 段菲菲^{1,2}, 张 燕^{1,2}, 刘旭光^{1,2}, 许并社^{1,3}

(1. 太原理工大学 新材料界面与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

(3. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)



刘旭光

摘 要: 采用紫外光辐照不同氧化剂体系对碳微球(CMSs)表面进行化学修饰, 引入含氧官能团以改善其表面活性。利用场发射扫描电子显微镜对样品进行形貌分析, 通过红外光谱、热重分析、X射线光电子能谱和酸碱滴定法对处理后样品表面的含氧官能团进行定性和定量分析, 并观察了氧化后CMSs在乙醇中的分散性。结果表明: UV辐照下3种氧化体系(H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$)修饰的CMSs表面均引入了含O官能团; 相对而言, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 体系氧化处理的CMSs表面引入的含氧官能团总量最多, 这为碳材料提供了一种新型高效的氧化技术。

关键词: 碳微球; 紫外光辐照; 修饰

中图分类号: TQ 127.1 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2011)11-0058-05

Oxidation of Carbon Microspheres by Ultraviolet Irradiation

LI Sha^{1,2}, YANG Yongzhen^{1,3}, DUAN Feifei^{1,2}, ZHANG Yan^{1,2},
LIU Xuguang^{1,2}, XU Bingshe^{1,3}

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Carbon microspheres (CMSs) were modified to improve their surface activity using different oxidant systems under ultraviolet (UV) irradiation. The morphologies of all samples were characterized by field emission scanning electron microscopy, and the functional groups introduced onto the surface of CMSs were analyzed qualitatively and quantitatively by Fourier transformation infrared spectrometry, thermogravimetry, X-ray photoelectron spectrometry and acid-base titration. The dispersion of oxidized CMSs in ethanol was also observed. The results show that oxygen-containing groups were introduced onto the surface of CMSs in the three oxidative systems (H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) under UV irradiation. The CMSs oxidized by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ showed the most amounts of oxygen-containing groups, which give a efficient method to oxidize carbon materials.

Key words: carbon microspheres; ultraviolet irradiation; modification

1 前 言

碳微球(CMSs)是粒径在纳米和微米级之间的碳素材料, 化学稳定性好、热稳定性高、电导性优异, 可被

用作高密高强碳材料^[1]、催化剂载体^[2]、超高比表面积活性炭^[3]和锂离子二次电池负极材料^[4]等, 是1种应用前景十分广泛的新型碳材料。尽管碳纳米材料有着独特的物理化学性质, 但其在水或有机溶剂中的不溶、难分散是显而易见的, 因此对碳纳米材料表面功能化进行一系列的研究有着深远的意义, 它可以大大拓宽碳纳米材料在有机复合物中的应用, 制备出性能优异的碳纳米复合材料。对CMSs进行化学修饰, 改善其溶解性能, 是其应用基础研究中的一个重大课题。

在许多碳材料功能化应用的研究中, 氧化改性是必经之路。液相氧化法因其氧化效果好而被广泛使用, 如浓

收稿日期: 2010-08-04

基金项目: 长江学者与创新团队发展计划资助项目(IRT0972); 国家自然科学基金资助项目(20971094); 山西省国际科技合作项目(2010081017); 山西省自然科学基金资助项目(2009011012-4); 山西省回国留学人员科研项目(2008-31); 太原市2010大学生创新创业项目(100115118)

通信作者: 刘旭光, 男, 1965年生, 教授, 博士生导师

HNO_3 [5], $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ [6], $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ [7], KMnO_4 [8] 等。经过不同的酸处理, CMSs 均出现良好的分散效果, 达到了改善 CMSs 表面惰性的目的。等离子体 [9] 和 UV 辐照 [10] 等物理方法以快速、绿色的优势被相继应用。为寻求 1 种高效氧化碳材料的捷径, 本研究综合物理方法和液相氧化法, 通过 UV/ H_2O_2 体系协同无机酸 (H_2SO_4 , HNO_3) 共同对 CMSs 进行氧化改性, 为 CMSs 进一步的功能化提供依据。

2 实 验

2.1 CMSs 的纯化

将化学气相沉积法合成的 CMSs [11] 分散于无水乙醇中, 超声洗涤 30 min, 洗去 CMSs 表面杂质, 无水乙醇抽滤至滤液透明, 干燥待用。

2.2 CMSs 氧化修饰

将 0.5 g 纯化 CMSs 置于 100 mL 小烧杯中, 分别加入:

- (1) 60 mL H_2O_2
- (2) 30 mL H_2O_2 + 30 mL HNO_3
- (3) 30 mL H_2O_2 + 30 mL H_2SO_4

在波长为 365 nm 的 UV 辐照下磁力搅拌 0.5 h, 反应结束冷却至室温; 用去离子水对样品进行抽滤, 直到 pH 呈中性; 经 40 °C 真空干燥 24 h 后即得到氧化 CMSs。

2.3 样品的表征

用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对

产物形貌进行观察, 加速电压 0.5 ~ 30 kV, 分辨率 1.0 nm (15 kV)/2.2 nm (1 kV)。用 1730 型傅立叶红外光谱 (FT-IR) 表征产物表面的官能团; 用 Netzsch TG-209F3 型热重分析仪 (TG) 对样品的失重率进行表征 (氩气气氛, 升温速率 10 °C/min); 用 PHI 5000Versaprobe 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 定性和定量地表征 CMSs 表面元素含量。

采用酸碱滴定法 [12-13] 定量测定碳球表面含氧官能团。称取 0.100 g CMSs, 加入一定体积过量的 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液, 室温搅拌 24 h, 用 0.01 mol/L 的盐酸滴定剩余的 NaOH 量, 计算 CMSs 表面含氧官能团的总量。

3 结果与讨论

3.1 FESEM 分析

图 1 为原始、纯化、氧化的 CMSs 的 FESEM 图像, 从图中可以看出, 原始 CMSs (图 1a) 表面光滑且较为均匀, 直径分布在 300 ~ 400 nm 范围内, 但 CMSs 之间互相粘连, 团聚现象较为严重。经过乙醇纯化的 CMSs (图 1b), 团聚现象得了很大程度的缓解, 这说明, 乙醇对 CMSs 的超声处理, 可以将 CMSs 制备过程中的小分子从 CMSs 表面洗脱, 从而提高了其分散程度。从图 1c ~ 1e 可以看到, 与纯化 CMSs 相比, UV 辐照 3 种氧化剂改性后的 CMSs 分散性有了进一步提高。这是由于 CMSs 在 UV 辐照和酸处理双重作用下, CMSs 之间的弱结合键断裂, 使得 CMSs 分散性提高。

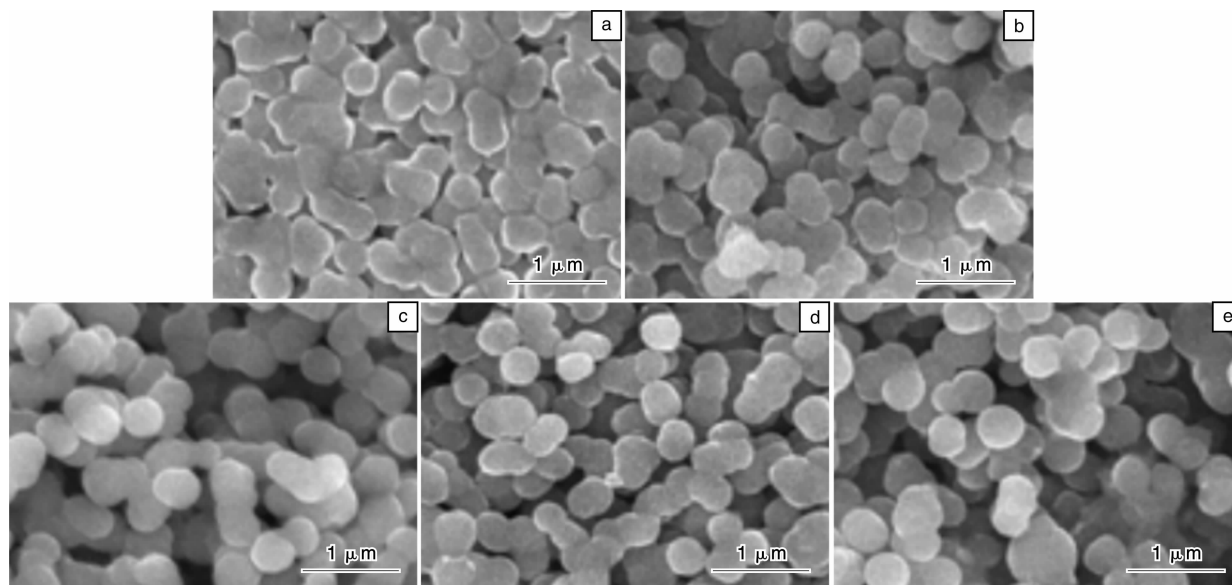


图 1 原始 CMSs (a), 纯化 CMSs (b), UV/ H_2O_2 (c), UV/ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ (d), 及 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (e) 处理后 CMSs 的 FESEM 照片
Fig. 1 FESEM micrographs of CMSs of as-synthesized (a), purified (b), and treated by UV/ H_2O_2 (c), UV/ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ (d) and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (e), respectively

3.2 FT-IR 分析

图 2 为原始及不同氧化体系对 CMSs 处理后的 FT-IR 谱图。原始 CMSs 在红外波段基本没有吸收(图 2a); 经过 3 种氧化剂辐照后, CMSs 在波数为 $3\,450\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,633\text{ cm}^{-1}$ 处均出现了吸收峰, 前者为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 后者归属于 $-\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰。以上吸收峰的出现说明了经过氧化改性, 含氧官能团已经引入到 CMSs 的表面。

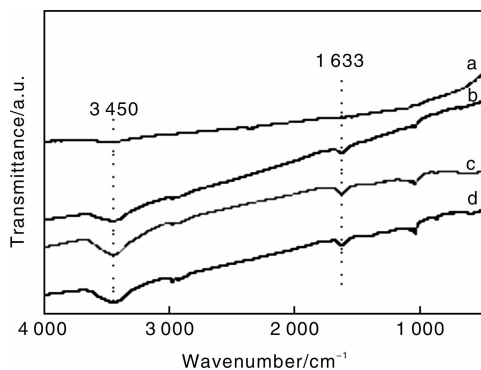


图 2 原始 CMSs (a), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (b), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (c) 及 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ (d) 处理后 CMSs 的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of as-synthesized CMSs (a), and CMSs modified by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (b), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (c) and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ (d), respectively

3.3 TG 分析

图 3 是原始 CMSs 和氧化 CMSs 的 TG 曲线, 样品的热失重率 $\gamma = (W_0 - W) / W_0$, 其中: W_0 为升温前的原始质量; W 为升温后的质量。通过计算得到: 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 纯化 CMSs 的失重率为 1.93%, 说明 CMSs 在氩气气氛下失重很小。CMSs 经 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ 改性后出现了失重(图 3 b, 3c), 失重峰比较平缓, 失重率分别为 5.56% 和 7.43%; 而从图 3d 可以看到, 经 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 改性后 CMSs 的失重较前两者多, 在 $200 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 之间出现了 1 个明显的失重峰, 失重率达到了 20.55%, 归因于含氧官能团的分解, 由此可见, 此体系修饰 CMSs 的表面含氧官能团含量最多, 修饰效果最明显。

3.4 XPS 分析

图 4 为原始 CMSs 和氧化 CMSs 的 XPS 全谱扫描图及相对元素含量。由于表面 C 原子处于不饱和状态, 存在大量的悬挂键, 容易与空气中的 O_2 吸附使 XPS 谱图中存在少量的 O 原子(图 4a)。经过 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系氧化后, O 元素相对含量有所增加(图 4b): O/C 原子比由 0.035 增至 0.076。 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ 和 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 +$

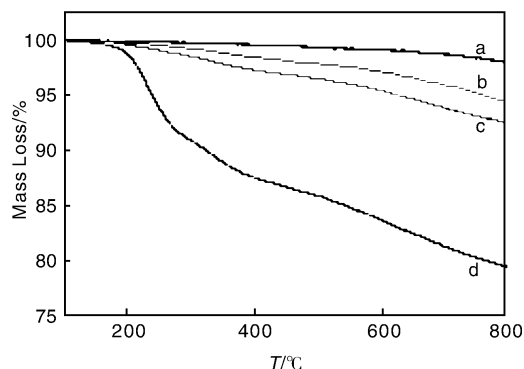


图 3 原始 CMSs (a), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (b), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ (c) $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (d) 处理后 CMSs 的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of as-synthesized CMSs (a), and CMSs modified by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (b), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (c) and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ (d), respectively

H_2SO_4 体系氧化后 CMSs 的 O 含量进一步增加(图 4c, 4d): O/C 原子比分别为 0.148 和 0.235。进一步证实 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 较其余 2 种体系改性 CMSs 氧化效果好, CMSs 表面引入的含 O 官能团多。

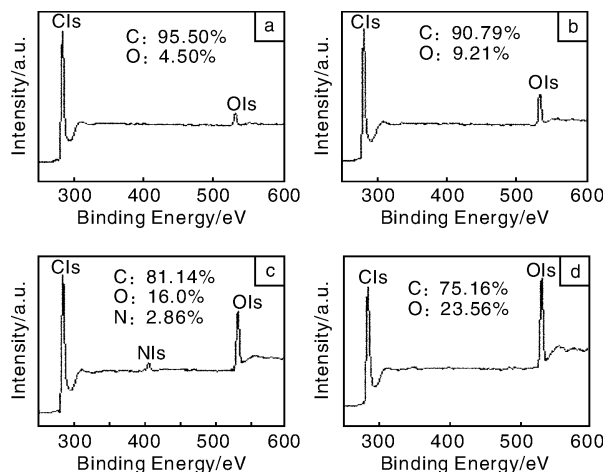


图 4 原始 CMSs (a), 及经 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (b), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ (c), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (d) 处理后 CMSs 的 XPS 全谱图及元素含量

Fig. 4 XPS spectra and element compositions of as-synthesized CMSs (a), and CMSs modified by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (b), $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (c) and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ (d), respectively

3.5 样品在乙醇中的分散性

图 5 为不同氧化剂在 UV 辐照下改性 CMSs 在乙醇中的分散性照片。从图中可以看出, 原始 CMSs(图 5a)在乙醇中超声 5 min 后已经开始沉降, 24 h 后完全沉至管底, 这是由于 CMSs 表面缺少活性官能团, 表面呈惰性; $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 修饰后的 CMSs(图 5b)在乙醇中超声 5

min 后也已经开始沉降, 24 h 后溶液分层明显, 说明 UV/H₂O₂ 体系使 CMSs 表面引入的含 O 官能团较少; 可以看出, 经 UV/H₂O₂ + HNO₃ 体系处理后的 CMSs (图 5c) 在乙醇溶液中分散稳定, 静置 24 h 后略有分层, CMSs 通过 UV/H₂O₂ + H₂SO₄ 的改性 (图 5d) 使其在乙醇中的分散性和稳定性得到了进一步提高, 这表明: UV/H₂O₂ + H₂SO₄ 体系在 CMSs 表面引入了较多的含 O 官能团, 且改性 CMSs 在乙醇中分散很稳定, 与有机溶剂的相容性好, 为 CMSs 的进一步功能化应用奠定了基础。

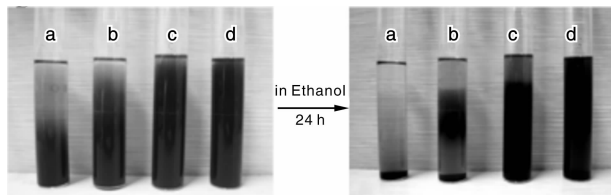


图 5 样品在乙醇中超声 5 min 及静置 24 h 的分散性: 原始 CMSs (a) 及经 UV/H₂O₂ (b), UV/H₂O₂ + HNO₃ (c) 和 UV/H₂O₂ + H₂SO₄ (d) 改性的 CMSs

Fig. 5 Dispersion of the samples in ethanol with vibrating for 5 min and standing for 24 h: as-synthesized CMSs (a), and CMSs modified by UV/H₂O₂ (b), UV/H₂O₂ + HNO₃ (c) and UV/H₂O₂ + H₂SO₄ (d) respectively

3.6 CMSs 表面酸碱滴定分析

为了定量地分析 UV 辐照下不同氧化体系对 CMSs 的改性效果, 采用酸碱滴定法对所有样品进行分析, 滴定结果见表 1。相比原始的 CMSs (0.227 8 mmol/g), UV/H₂O₂ 改性 CMSs 表面含 O 官能团量有所增加 (0.301 2 mmol/g); 经过 UV/HNO₃ + H₂O₂ 改性后含 O 官能团总量比 UV/H₂O₂ 改性的 CMSs 增加了 1 倍左右 (0.563 4 mmol/g); UV/H₂SO₄ + H₂O₂ 改性 CMSs 表面含 O 官能团总量最多, 达到了 1.277 2 mmol/g, 表明 UV/H₂SO₄ + H₂O₂ 在 3 种氧化体系中最有效的氧化方法, 此分析与 XPS 半定量得出的结果相一致。

表 1 Boehm 滴定结果

Table 1 Result of Boehm titration

Oxidized system	Origin	UV/H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂ + HNO ₃	UV/H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄
Total contents of oxygen-containing groups/mmol · g ⁻¹	0.227 8	0.301 2	0.563 4	1.277 2

3.7 机理分析

UV/H₂O₂ 的反应机理 (图 6) 是: H₂O₂ 在紫外光作用下吸收光能后, 使 O-O 键断裂产生强氧化性的 ·OH 氢氧自由基和氧原子。在浓 H₂SO₄ 或浓 HNO₃ 的配合下, 可以加剧 CMSs 表面的刻蚀, 在酸本身氧化 CMSs 的情况

下, 使得 ·OH 在 CMSs 表面的氧化效率提高。UV/H₂O₂ + H₂SO₄ 优于 UV/H₂O₂ + HNO₃ 体系的原因, 推测为 UV 辐照下反应体系温度较高, HNO₃ 的挥发性较 H₂SO₄ 强, 致使氧化效果较后者弱。

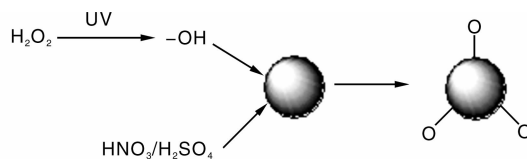


图 6 UV 辐照氧化 CMSs 的反应过程

Fig. 6 Oxidized process of CMSs irradiated by UV

4 结 论

采用 UV 辐照 H₂O₂, H₂O₂ + HNO₃, H₂O₂ + H₂SO₄ 3 种氧化体系对 CMSs 表面氧化改性均引入了含 O 官能团, 其中, 以 UV/H₂O₂ + H₂SO₄ 体系氧化效果最明显。酸碱滴定定量地分析出含 O 官能团的总量, 其中 UV/H₂O₂ + H₂SO₄ 改性后 CMSs 表面含 O 官能团总量达到 1.277 2 mmol/g。通过考察改性后 CMSs 在乙醇中的分散性可以得出, UV/H₂O₂ + HNO₃, UV/H₂O₂ + H₂SO₄ 改性后 CMSs 与有机溶剂的相容性均有了显著提高。此研究表明 UV 辐照与无机酸的协同作用可以使碳材料表面得到有效改性, UV/H₂O₂ + H₂SO₄ 可以高效快速地对 CMSs 表面进行氧化。

参考文献 References

- [1] Wang Y G, Korai Y, Mochida I. Carbon Disc of High Density and Strength Prepared from Synthetic Pitch-Derived Mesocarbon Microbeads[J]. *Carbon*, 1999, 37(7): 1 049 - 1 057.
- [2] Liu Y C, Qiu X P, Huang Y Q, et al. Methanol Electro-Oxidation on Mesocarbon Microbead Supported Pt Catalysts [J]. *Carbon*, 2002, 40(13): 2 375 - 2 380.
- [3] Lü Yonggen (吕永根), Ling Licheng (凌立成), Liu Lang (刘朗), et al. 中间相炭微球的活化[J]. *Coal Conversion (煤炭转化)*, 1999, 22(2): 66 - 70.
- [4] Alcantara R, Fernandez M F J, Lavela P, et al. Characterisation of Mesocarbon Microbeads (MCMB) as Active Electrode Material in Lithium and Sodium Cells[J]. *Carbon*, 2000, 38(7): 1 031 - 1 041.
- [5] Yao Chengzhao (姚承照), Song Huaihe (宋怀河), Feng Zhihai (冯志海), et al. 碳纳米管表面硝酸氧化改性研究[J]. *Aerospace Materials and Technology (宇航材料工艺)*, 2008, 38(2): 34 - 38.
- [6] Liu J, Rinzler A G, Smalley R E. Fullerene Pipes[J]. *Science*, 1998, 280(5 367): 1 253 - 1 256.
- [7] Liu Hongyan (刘红艳). *Surface Modification of Pitch-Based*

- Vapor Grown Carbon Materials* (沥青基气相生长碳材料的表面修饰)[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology (太原理工大学), 2009.
- [8] Liu Xuguang (刘旭光), Guo Mingcong (郭明聪), Yang Yongzhen (杨永珍), *et al.* 高锰酸钾对炭微球表面的改性[J]. *New Carbon Materials* (新型碳材料), 2010, 25(2): 103–108.
- [9] Li X, Horita K. Electrochemical Characterization of Carbon Black Subjected to RF Oxygen Plasma[J]. *Carbon*, 2000, 38(1): 133–138.
- [10] Man Lung Sham, Jang Kyo Kim. Surface Functionalities of Multi-Wall Carbon Nanotubes after UV/Ozone and TETA treatments [J]. *Carbon*, 2006, 44(4): 768–777.
- [11] Liu X G, Yang Y Z, Lin X, *et al.* Deoiled Asphalt as Carbon Source for Preparation of Various Carbon Materials by Chemical Vapor Deposition [J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(2): 919–925.
- [12] Boehm H P, Diehl E, Heck W, *et al.* Surface Oxides of Carbon [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1964, 3(10): 669–677.
- [13] Hu H, Bhowmik P, Zhao B, *et al.* Determination of the Acidic Sites of Purified Single-Walled Carbon Nanotubes by Acid-Base Titration[J]. *Chemical Physics Letters*, 2001, 345(1–2): 25–28.

“第十一届全国超导学术研讨会 暨超导发现 100 周年纪念大会”在杭州举行

2011 年 10 月 31 日~11 月 4 日,“第十一届全国超导学术研讨会暨超导发现 100 周年纪念大会”于杭州浙江大学玉泉校区召开。本届会议由国家超导技术联合研究开发中心主办,浙江大学承办,并得到了超导国家实验室、南京大学、杭州师范大学、西部超导材料科技有限公司、Quantum Design 中国子公司、综艺超导科技有限公司、牛津仪器公司、天津实验电炉有限公司以及《中国科学》、《中国材料进展》、《低温物理学报》和《稀有金属》等单位的大力支持。本届会议旨在交流我国超导物理和技术领域的最新研究成果,探讨在超导技术研究领域的新思想、新方法,为超导界学术同仁提供一个相互了解和交流的平台,促进我国超导物理研究和技术研究的进一步发展。参加本届会议的共有来自全国 70 多所高校、研究所和企业等单位的代表 400 余人,是继 1988 年由西北有色金属研究院主办,于宝鸡召开的“第二次全国超导攻关汇报会暨全国高温超导体学术会”之后的又一次我国最大规模的超导学术研讨会。

在本届超导学术研讨会上,代表们分别就新型超导材料及超导机理,实用超导材料、磁通动力学及临界电流,超导强电应用及相关低温技术,超导弱电应用及相关薄膜和器件物理等 4 个专题进行了交流和讨论。本届会议大会特邀报告共 12 篇,分会邀请报告和口头报告共 121 篇,墙报共 144 篇。2011 年适逢超导现象发现 100 周年,本届会议还同期组织了相关纪念活动。甘子钊、杨国桢、赵忠贤、张裕恒、于渌、龚昌德、吴培亨和吴茂昆等 8 位院士就国际上超导物理及超导材料发展历史、中国的超导研究现状进行了回顾和展望。

从本届会议可以看出,无论是在新型超导体的探索、超导机理理论研究方面,还是在实用高温超导线材工艺的改善、低温超导线材的强电应用及超导弱电应用等方面,我国超导研究一直处于国际前沿,许多科研成果达到国际领先水平。

特别令人欣喜的是,参加本次会议的代表除了工作在超导研究前沿的中青年科学家之外,还有一批刚刚投身于超导研究的年轻研究队伍,在几天的学术交流过程中,超导物理的魅力和超导技术应用的美好前景,激发了他们探索新型超导体、提高应用超导材料的性能、开拓超导材料新的应用方向的热情,这为我国超导事业发展奠定了雄厚的人才基础。相信我国超导事业发展前景将更加广阔。

(浙江大学 方明虎教授)